

УДК 541.64:519.2

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМО- И ФОТОСТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВАХ

© 1997 г. В. Е. Дербишер, И. В. Гермашев, Г. Г. Бодрова

Волгоградский государственный технический университет

400066 Волгоград, пр. Ленина, 28

Поступила в редакцию 13.05.96 г.

Принята в печать 21.11.96 г.

Дан анализ наиболее распространенных математических подходов к решению задач прогнозирования свойств веществ. Рассмотрена методика применения многофакторного анализа для решения многокритериальных задач по расчету эффективности и ранжирования добавок в полимерных композитах с использованием представлений о нечетких множествах.

Задача количественного прогнозирования свойств веществ с помощью математических методов является весьма актуальной. В то же время анализ существующей литературы показывает, что усилия в этом направлении далеко не адекватны получаемому результату. Перечислим основные из них.

Наиболее доступные для экспериментатора методы регрессионного анализа объединяют широкий круг задач, в основе которых лежит нахождение функциональных связей между независимыми переменными и их откликами, полученными в опыте. Задача состоит в том, чтобы по виду эмпирической линии регрессии подобрать соответствующее ей уравнение так, чтобы оно как можно лучше отвечало этим откликам [1]. Затем оценивают адекватность полученного уравнения регрессии и пытаются распространить его за пределы экспериментального поля [2].

При исследовании сложных объектов и систем более пригодны методы факторного анализа, которые позволяют выразить неявные, но объективно существующие закономерности, не поддающиеся непосредственному анализу через измеряемые величины, на которые влияют варьируемые факторы [3]. При этом необходимо из множества измеряемых характеристик выделить новые признаки (например, в виде комбинации прежних), более адекватно (в математическом смысле) отражающие свойства объектов (метод главных компонент). Для облегчения работы с новыми факторами используется их преобразование (вращение) [4–6].

Выявление и изучение статистической связи признаков с факторами важно и необходимо при выработке научно обоснованных решений, спо-

собствующих повышению эффективности управления процессом, а также для прогнозирования развития этого процесса на основе уравнения регрессии [3].

Часто бывает затруднительно проводить измерения и наблюдать интересующие исследователя характеристики объектов. В таком случае уместно оценить степень сходства или различия между объектами и попытаться уйти, хотя бы иногда, от натурного эксперимента или его части. Весьма интересны в этом отношении методы автоматической классификации (основа процесса распознавания образов) [7], базирующиеся на рассмотрении набора данных, полученного путем наблюдения n признаков, принадлежащих m объектам определенного класса [8].

В частности, методы кластерного анализа, основываясь на представлении результатов отдельных наблюдений точками геометрического пространства [4], выделяют сгущения этих точек и разбивают (классифицируют) изучаемую совокупность на группы (кластеры), обладающие в определенном смысле совпадающими свойствами. При этом существуют различные методы определения расстояния между кластерами [9].

Иногда результаты кластеризации можно обосновать с помощью дискриминантного анализа [5, 7]. Предположим, что мы имеем совокупность объектов, заранее разбитую на группы, и каждый объект характеризуется некоторым набором признаков (свойств). Требуется построить функции измеряемых характеристик, значения которых объясняли бы разбиение рассматриваемых объектов на группы. Это позволит предсказать, к какой группе отнести новый объект из той же совокупности [7]. Существуют и другие вари-

анты, имеющие, однако, еще более ограниченный характер [6, 8].

Не анализируя все недостатки и особенности применения в практических и исследовательских целях названных методов, укажем лишь основные их ограничения, которые весьма существенны для дальнейшего рассмотрения:

- при росте числа факторов математическая задача становится все более неопределенной, как при обработке эксперимента (активного или пассивного), так и при анализе и использовании результатов;

- прогноз не может дать небольшой набор надежных критериев для постановки эксперимента или преобразования технологии в узкой области факторного пространства;

- при большом наборе анализируемых объектов (например, добавок, мономеров, ингредиентов) невозможно однозначно провести их ранжирование на объективной количественной основе.

В настоящей работе мы предлагаем один из возможных вариантов преодоления этих затруднений, показавшийся нам перспективным и достаточно понятным для экспериментатора-нематематика.

В то же время мы хотели бы сделать и некоторое математическое отступление, чтобы стало ясно, на базе чего выявились данные затруднения и появилась настоящая работа, и оставить пространство не только для химического, но и для математического развития.

Широкое применение полимерных композитов в различных отраслях промышленности обусловило высокие требования к их физико-химическим свойствам. Особое внимание уделяется проблеме старения пластмассе, их стойкости к атмосферным воздействиям, действию комплексных факторов разрушения.

Предметом нашего внимания стала возможность модификации свойств различных полимеров и полимерных композиций мономерными добавками, введение которых в полимер (даже в минимальном количестве) способствует значительному улучшению свойств композита или их сохранению на более длительный период. На наш взгляд, задача целенаправленного и быстрого создания или выбора удобной и эффективной добавки должна базироваться на предварительной экспресс-оценке ее активности в полимерной композиции без использования натурного эксперимента или с ограниченным его применением. На данный момент нет единого мнения о том, как найти ответ на поставленный вопрос (без учета возможности ранжирования на основе экспертных оценок – метод применяемый все реже и реже), учитывая многофакторность и гетерогенность системы, что как нельзя лучше подходит для иллюстрации сформулированных выше мате-

матических приемов выбора оптимальных решений [10].

Суммируя сказанное, мы предлагаем следующий метод экспертной оценки вещества, используемого в композите в качестве добавки.

Для каждого класса добавок (например, термостабилизаторов, антиоксидантов, светостабилизаторов) благодаря "размытости границ" их действия (т.е. одна и та же добавка может одновременно являться, например, и термостабилизатором, и антиоксидантом с разной активностью), формируем некоторые критерии, на основе которых задаем требования к эффективности добавки. В процессе экспертной оценки с помощью основных понятий теории нечетких множеств, элементов теории возможности, многокритериальной оценки альтернатив [11] осуществляется отнесение вещества к одному из классов добавок и вырабатывается числовой коэффициент z ($0 \leq z \leq 1$), показывающий меру эффективности оцениваемого вещества как добавки этого класса.

В качестве примера рассмотрим ПС-пластики. Относительно невысокие температуры переработки ПС-пластиков не ставят на первый план задачу оценки их защищенности от действия термоокислительной деструкции. Важнее рассмотреть проблему повышения светостабильности этих материалов, которая обеспечивает их применение для изготовления деталей автомобильной, радиотехнической, светотехнической, судостроительной и других отраслей промышленности. Приведем алгоритм оценки эффективности добавки, вводимой для стабилизации ударопрочного ПС, против фотоокислительной деструкции.

1. Сформулируем m критерии выбранной на-
ми активности $Q_{0,j}$, $j = \overline{1, m}$.

Реальным показателем эффективности добавок, имеющих практически одинаковое влияние на свойства модифицируемого вещества, является концентрация этой добавки в полимере. Так, малая концентрация одной добавки, обладающая тем же эффектом, что и большая концентрация другой, очевидно, дает преимущество первой добавки перед второй, как более сильной и в некотором смысле оптимальной по своему назначению. Другим показателем эффективности является влияние добавки на набор физико-механических показателей ПС-композиций: добавка должна по крайней мере не ухудшать свойства композиции, модифицированной малоэффективной добавкой, или увеличивать длительность периода надежной эксплуатации пластмассы.

Исследования ряда авторов [10, 12] показывают, что УФ-облучение ударопрочного ПС приводит к образованию групп $>\text{C}=\text{O}$ и убыванию связей $\text{C}=\text{C}$. Поэтому, учитывая изложенное, оценим класс светостабилизаторов, например, по

следующим критериям: $Q_{0,1}$ – малая концентрация добавки в полимере, обеспечивающая стабилизацию материала; $Q_{0,2}$ – приемлемое изменение ударной вязкости (a , в % от исходной) спустя 100 ч после облучения; $Q_{0,3}$ – малое количество образующихся групп $>\text{C}=\text{O}$; $Q_{0,4}$ – как можно большее содержание связей $>\text{C}=\text{C}<$, т.е. $m = 4$. (Заметим, что могут быть выбраны или предложены любые другие критерии и любое их число – это не повлияет на методику.)

Прежде чем сделать следующий шаг в наших построениях, оговоримся, что в таком виде эти требования $Q_{0,j}$ не могут служить для построения множеств. Однако к разрешению данного затруднения ведут два пути: необходимо взять либо идеальные, практически недостижимые критерии (количественные или качественные), либо наилучшие из известных. Можно также объединить оба подхода. В любом случае имеем или получим конкретные численные характеристики, с помощью которых можно сформулировать строгие требования к нашим множествам.

2. Для каждого $Q_{0,j}$ определяем переменную x_j с областью значений G_j ; $j = \overline{1, m}$.

Область G_j определяется, исходя из соответствующего требования $Q_{0,j}$; например, для $Q_{0,1}$ это будет концентрация x_1 (%), т.е. $G_1 = [0; 100]$.

Аналогично получаем $G_2 = [0; +\infty)$, $G_3 = [0; +\infty)$, $G_4 = [0; +\infty)$.

3. Для каждого $Q_{0,j}$ выбирается значение переменной x_j , в наибольшей степени отвечающее данному критерию $q_{0,j}$, и граница области значений x_j , соответствующих этому же критерию – $\delta_{0,j}$, т.е. x_j отвечает критерию $Q_{0,j}$ тогда и только тогда, когда

$$q_{0,j} - \delta_{0,j} \leq x_j \leq q_{0,j} + \delta_{0,j}, \quad j = \overline{1, m}$$

4. Определим функции принадлежности $\mu_{0,j}$, отвечающие следующему критерию:

$$\mu_{0,j}: G_j \longrightarrow (a; 1], \quad 0 \leq a < 0.5$$

$$\mu_{0,j}(q_{0,j}) = 1$$

$$q_{0,j} - \delta_{0,j} \leq x_j \leq q_{0,j} + \delta_{0,j} \implies \mu_{0,j}(x_j) \geq 0.5$$

Для решения поставленной задачи можно взять, например, функцию

$$\mu_{0,j}(x_j) = e^{-\alpha_{0,j}^2(x_j - q_{0,j})^2}, \quad \alpha_{0,j}^2 = \frac{\ln 2}{\delta_{0,j}^2}, \quad j = \overline{1, m}$$

Таким образом, мы полностью построили нечеткие множества

$$\hat{Q}_{0,j} = \bigcup_{x_j \in G_j} \{(x_j, \mu_{0,j}(x_j))\}, \quad j = \overline{1, m}$$

5. Сформулируем характеристики $Q_{1,j}$, рассматриваемого соединения, соответствующих критериям $Q_{0,j}$, $j = \overline{1, m}$.

Запишем характеристики выбранного нами вещества 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазола (Тинувин П) [10]: $Q_{1,1}$ – концентрация в ПС-композиции 0.5–0.8%; $Q_{1,2}$ – изменение ударной вязкости a составляет около 90% от исходной через 100 ч после облучения [13]; $Q_{1,3}$ – содержание групп $>\text{C}=\text{O}$ около 4 отн. ед. через 100 ч после облучения; $Q_{1,4}$ – содержание связей $>\text{C}=\text{C}<$ около 7 отн. ед. Через 100 ч после облучения.

6. Аналогично пункту 3 определим значения $q_{1,j}$ и $\delta_{1,j}$.

7. Построим функцию принадлежности $\mu_{1,j}$, отвечающую условиям, аналогичным пункту 4. В качестве функции можно взять

$$\mu_{1,j}(x_j) = e^{-\alpha_{1,j}^2(x_j - q_{1,j})^2}, \quad \alpha_{1,j}^2 = \frac{\ln 2}{\delta_{1,j}^2}, \quad j = \overline{1, m}$$

Получили нечеткие множества

$$\hat{Q}_{1,j} = \bigcup_{x_j \in G_j} \{(x_j, \mu_{1,j}(x_j))\}, \quad j = \overline{1, m}$$

8. Оценим меру соответствия z_j характеристики $Q_{1,j}$ критерию $Q_{0,j}$, $j = \overline{1, m}$. Для этого воспользуемся формулой вычисления степени равенства двух нечетких множеств

$$z_j = \max_{x_j \in G_j} \min(\mu_{0,j}(x_j), \mu_{1,j}(x_j))$$

9. Оценим эффективность z рассматриваемой добавки, воспользовавшись следующим критерием:

$$z = \sum_{j=1}^m a_j z_j, \quad \sum_{j=1}^m a_j = 1, \quad 0 \leq a_j \leq 1$$

Таким образом, если оценка z близка к единице, то наша добавка является высокоэффективным светостабилизатором, если же $z < 0.5$, то добавка светостабилизатором не является.

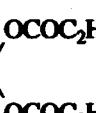
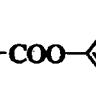
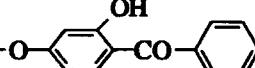
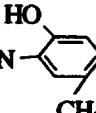
10. Пункты с 5 по 9 выполняются для каждого из рассматриваемых соединений.

Изложенный подход был использован для решения задачи ранжирования эффективности добавок к полимерам, которая возникла при конструировании экспертной системы прогноза активных добавок для ПВХ и ПС.

Сравнение эффективности действия некоторых добавок, вычисленной с помощью приведенного выше алгоритма, дано в таблице [10, 14, 15].

Предлагаемый способ определения эффективности добавки дает возможность с помощью многофакторного анализа интегрировать разнооб-

Эффективность термостабилизаторов для ПВХ и светостабилизаторов для ПС

Добавка	Назначение	<i>z</i>
$(C_4H_9)_2Sn$ 	Термостабилизатор ПВХ	0.56
$Ca(OCOC_{17}H_{35})_2$	То же	0.58
$(C_4H_9)_2Sn(SC_2H_5)_2$	»	0.60
$(C_4H_9)_2Sn$ 	»	0.64
$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_7H_{15})_2$	»	0.76
$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$	»	0.84
$R_1 - \text{C}_6\text{H}_4 - R_1$, где $R_1 = -COO - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(C(CH_3)_3) - COO -$ 	Светостабилизатор ПС	0.65
$R_2 - \text{CH}_2 - \text{CH(OH)} - \text{CH}_2 - R_2$, где $R_2 = -O - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(C_6\text{H}_5) - CO - \text{C}_6\text{H}_5$ 	То же	0.73
	»	0.82

разные характеристики, выражать меру эффективности одной отвлеченной величиной и ранжировать добавки по активности. Это тем более важно, что критерии, по которым измеряется эффективность, особенно гетерогенных систем, много, и решить однозначно, какое из множества соединений является лучшим модификатором, другими способами практически невозможно.

Разумеется, что предлагаемый подход может быть усовершенствован и распространен на другие объекты химии и химической технологии высокомолекулярных соединений. Информацию об этом авторы восприняли бы с большим удовлетворением и готовы участвовать в совместных работах в данном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. 4-е изд. М.: Химия, 1985.
2. Саутин С.Н., Пунин А.Е. Мир компьютеров и химическая технология. Л.: Химия, 1991.
3. Иберла К. Факторный анализ. М.: Статистика, 1980.
4. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Анализ данных на компьютере. М.: Финансы и статистика, 1995.
5. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. М.: Финансы и статистика, 1989.
6. Хартман Г. Современный факторный анализ. М.: Статистика, 1972.
7. Малиновский Л.Г. Классификация объектов средствами дискриминантного анализа. М.: Наука, 1979.

8. Фор А. Восприятие и распознавание образов. М.: Машиностроение, 1989.
9. Мандель И.Д. Кластерный анализ. М.: Финансы и статистика, 1988.
10. Кирилова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. Л.: Химия, 1988.
11. Мелихов А.Н., Берништейн Л.С., Коровин С.Я. Ситуационные советующие системы с нечеткой логикой. М.: Наука, 1990.
12. Рэнби В., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
13. Кирилова Э.И., Кузнечова С.В. // Пласт. массы. 1979. № 2. С. 56.
14. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. М.: Химия, 1979.
15. Минскер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М.: Наука, 1982.

Fuzzy-Set-Based Quantitative Estimates of the Efficiency of Thermo- and Photostabilizing Additives in Polymeric Composites

V. E. Derbisher, I. V. Germashev, and G. G. Bodrova

*Volgograd Technical State University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400066 Russia*

Abstract—The most commonly accepted mathematical approaches to problems encountered in diagnostics of the properties of substances are analyzed. The principles of application of the methods of multi-factor analysis to solving multi-criterion problems, related to calculations of the efficiency and ranking of additives in polymeric composites, are considered on the basis of fuzzy-set concepts.